



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 B01J 35/02, 21/06, B01D 53/86, C01G 23/047, C02F 1/72, C25B 1/04, H01L 31/04</p>		<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/10706</p> <p>(43) 国際公開日 2000年3月2日(02.03.00)</p>																		
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04396</p> <p>(22) 国際出願日 1999年8月13日(13.08.99)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平10/235112</td> <td>1998年8月21日(21.08.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/250250</td> <td>1998年9月4日(04.09.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/287747</td> <td>1998年10月9日(09.10.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/339772</td> <td>1998年11月30日(30.11.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平11/64665</td> <td>1999年3月11日(11.03.99)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平11/208138</td> <td>1999年7月22日(22.07.99)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 有限会社 環境デバイス研究所 (ECODEVICE LABORATORY CO., LTD.)(JP/JP) 〒358-0026 埼玉県入間市小谷田三丁目7番4号 Saitama, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 杉原慎一(SUGIHARA, Shinichi)(JP/JP) 〒227-0052 神奈川県横浜市青葉区梅が丘12-37 Kanagawa, (JP)</p>		特願平10/235112	1998年8月21日(21.08.98)	JP	特願平10/250250	1998年9月4日(04.09.98)	JP	特願平10/287747	1998年10月9日(09.10.98)	JP	特願平10/339772	1998年11月30日(30.11.98)	JP	特願平11/64665	1999年3月11日(11.03.99)	JP	特願平11/208138	1999年7月22日(22.07.99)	JP	<p>(74) 代理人 塩澤寿夫, 外(SHIOZAWA, Hisao et al.) 〒104-0031 東京都中央区京橋一丁目5番5号 KRFビル5階 特許事務所サイクス Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
特願平10/235112	1998年8月21日(21.08.98)	JP																			
特願平10/250250	1998年9月4日(04.09.98)	JP																			
特願平10/287747	1998年10月9日(09.10.98)	JP																			
特願平10/339772	1998年11月30日(30.11.98)	JP																			
特願平11/64665	1999年3月11日(11.03.99)	JP																			
特願平11/208138	1999年7月22日(22.07.99)	JP																			
<p>(54)Title: VISIBLE RADIATION TYPE PHOTOCATALYST AND PRODUCTION METHOD THEREOF</p> <p>(54)発明の名称 可視光型光触媒及びその製造方法</p> <p>(57) Abstract A catalyst which is an oxide semiconductor such as anatase titanium dioxide and has a stable oxygen deficiency and an activity under a visible radiation exposure. A method of producing a visible radiation type photocatalyst, wherein an oxide semiconductor is subjected to a hydrogen plasma processing or a rare gas element plasma processing with air entry into the processing system substantially prevented. An article provided on its base material surface with the above catalyst. A method of decomposing a substance by bringing the substance to be decomposed into contact with the above catalyst exposed to light including at least a visible radiation. A novel photocatalyst capable of using a visible radiation and a method of photodecomposing for removal various substances including organic matters and bacteria by using the photocatalyst.</p>																					

(57)要約

アナターゼ型二酸化チタン等の酸化物半導体であって安定した酸素欠陥を有する可視光照射下で活性を有する触媒。酸化物半導体を水素プラズマ処理または希ガス類元素プラズマ処理する方法であって、処理系内への大気の侵入が実質的にない状態で上記処理を行う可視光型光触媒の製造方法。上記の触媒を基材表面に設けた物品。少なくとも可視光線を含む光を照射した上記の触媒に被分解物を接触させる物質の分解方法。可視光線も利用可能な新たな光触媒及びこの光触媒を利用して有機物や細菌を含む種々の物質を光分解して除去する方法が提供される。

PCTに基づいて公開される国際出願のパフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦
AL アルバニア
AM アルメニア
AT オーストリア
AU オーストラリア
AZ アゼルバイジャン
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ
CG コンゴ
CH スイス
CI コートジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CR コスタ・リカ
CU キューバ
CY キプロス
CZ チェッコ
DE ドイツ
DK デンマーク

DM ドミニカ
EE エストニア
ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB 英国
GD グレナダ
GE グルジア
GH ガーナ
GM ガンビア
GN ギニア
GW ギニア・ビサウ
HR クロアチア
HU ハンガリー
ID インドネシア
IE アイルランド
IL イスラエル
IN インド
IS アイスランド
IT イタリア
JP 日本
KE ケニア
KG キルギスタン
KP 北朝鮮
KR 韓国

KZ カザフスタン
LC セントルシア
LI リヒテンシュタイン
LK スリ・ランカ
LR リベリア
LS レソト
LT リトアニア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MA モロッコ
MC モナコ
MD モルドヴァ
MG マダガスカル
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア
共和国
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
MX メキシコ
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノールウェー
NZ ニュー・ジーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア

RU ロシア
SE スウェーデン
SG シンガポール
SI スロヴェニア
SK スロヴァキア
SL シェラ・レオネ
SN セネガル
SZ スワジランド
TD チャード
TG トーゴ
TJ タジキスタン
TZ タンザニア
TM トルクメニスタン
TR トルコ
TT トリニダード・トバゴ
UA ウクライナ
UG ウガンダ
US 米国
UZ ウズベキスタン
VN ヴィエトナム
YU ユーゴスラビア
ZA 南アフリカ共和国
ZW ジンバブエ

明細書

可視光型光触媒及びその製造方法

技術分野

本発明は、可視光活性を有する光触媒、この光触媒の製造方法、この触媒を用いた可視光線を含む光を用いる光分解方法及びこの光触媒を用いた装置に関する。

背景技術

光触媒を用いて脱臭や殺菌を行うことは種々検討され、実用化されているものもある。例えば、WO 94 / 1 1 0 9 2 号には室内照明下における光触媒による空気処理方法が開示されている。また特開平 7 - 1 0 2 6 7 8 号には、光触媒を用いた院内感染の防止方法が開示されている。いずれの場合も、二酸化チタン等の酸化物半導体を光触媒として用いるものであり、励起光として 4 0 0 nm 以下の紫外線が必要である。

ところが、励起光源となる太陽光や人工光には、紫外線以外に可視光線も含まれている。しかし、上記二酸化チタン等の酸化物半導体からなる光触媒では、可視光線は利用されておらず、エネルギー変換効率という観点からは、非常に非効率的であった。

二酸化チタンにクロム等の金属イオンをイオン注入法により注入することにより可視光領域でも光触媒活性が得られることは知られているが、方法が大がかりであり、実用化にはほど遠い。

ところで、二酸化チタンにプラズマ CVD 法により TiC コーティングをすることで、紫外線による触媒活性を向上させることができることが報告されている(特開平 9-87857 号公報)。しかし、TiC コーティングによって可視光線による光触媒活性が得られるとは記載されていない。

そこで本発明の第 1 の目的は、可視光線も利用可能な新たな光触媒を提供することにある。

さらに本発明の第 2 の目的は、上記新たな光触媒の製造方法を提供することにある。

さらに本発明の第 3 の目的は、上記新たな光触媒を利用して有機物や細菌を含む種々の物質を光分解して除去する方法を提供することにある。

さらに本発明の第 4 の目的は、上記新たな光触媒を用いた装置を提供することにある。

発明の要約

本発明は、安定した酸素欠陥を有する酸化物半導体であることを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒に関する。

酸化物半導体としては、二酸化チタンを初めとして、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン-酸化ジルコニウム複合酸化物及び酸化珪素-酸化チタン複合酸化物等を挙げることができる。

上記触媒としては、例えば、アナターゼ型二酸化チタンであって安定した酸素欠陥を有することを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒を挙げることができる。

さらに本発明は、酸化物半導体を水素プラズマ処理または希ガス類元素プラズマ処理する方法であって、処理系内への大気の侵入が実質的にない状態で上記処理を行うことを特徴とする可視光型光触媒の製造方法に関する。加えて、本発明は、酸化物半導体の表面の少なくとも一部に、希ガス類元素イオンをイオン注入することを特徴とする可視光型光触媒の製造方法に関する。さらに本発明は、酸化物半導体を真空下、加熱することを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒の製造方法に関する。特に、上記酸化物半導体はアナターゼ型二酸化チタンであることができる。さらに本発明は、上記本発明の製造方法で製造された可視光照射下で活性を有する触媒に関し、処理される酸化物半導体としては、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン-酸化ジルコニウム複合酸化物または酸化珪素-酸化チタン複合酸化物を挙げることができる。

また、本発明は、上記本発明の触媒を基材表面に設けたことを特徴とする物品に関する。

さらに本発明は、上記本発明の触媒または上記本発明の物品に、可視光を含む光照射下で、被分解物を含有する媒体を接触させて、前記被分解物を分解させる、物質の光分解方法に関する。

さらに本発明は、上記本発明の触媒を基材表面に設けた光触媒ユニットと、前記光触媒に可視光を含む光を照射するための光源とからなる光分解装置に関する。

加えて、本発明は、太陽電池用電極及び水の光分解用電極に関する。

図面の簡単な説明

図 1 は、プラズマ処理前の試料及び処理後の試料の X 線回折パターンを示す。

図 2 は、プラズマ処理前の試料（アナターゼ型二酸化チタン）の ESR スペクトルを示す。

図 3 は、本発明の触媒（プラズマ処理後の試料（アナターゼ型二酸化チタン））の ESR スペクトルを示す。

発明を実施するための形態

本発明の触媒は、安定した酸素欠陥を有する酸化物半導体であることを特徴とする。さらに本発明の触媒は、可視光照射下で活性を有する触媒である。上記酸化物半導体としては、例えば、二酸化チタン、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン－酸化ジルコニウム複合酸化物または酸化珪素－酸化チタン複合酸化物等を挙げることができるが、これらに限定されない。酸化物半導体は、ルチル型二酸化チタンまたはアナターゼ型二酸化チタンであることができ、特に、酸化物半導体は、アナターゼ型二酸化チタンであることが、実用性が高いという観点から好ましい。

以下、代表的な酸化物半導体であるアナターゼ型二酸化チタンの場合について説明する。本発明の 1 つの態様である触媒は、可視光照射下で活性を有するアナターゼ型二酸化チタンであって安定した酸素欠陥を有することを特徴とする。

また、本発明の触媒は、X 線回折（XRD）により得られる回折パターン中にアナターゼ型二酸化チタン以外のパターンを実質的に有さない二酸化チタン

からなるものであることができる。

本発明の触媒であるアナターゼ型二酸化チタンの酸素欠陥の程度は、X線光電子分光法により得られるチタンの2p電子に帰属されるピークの面積に対する、チタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピークの面積の比($O 1s / Ti 2p$)により特定でき、例えば1.99以下である。より好ましい面積比($O 1s / Ti 2p$)は、1.5～1.95の範囲である。また、酸化物半導体の酸素欠陥の安定性は、本発明の触媒が、例えば、酸素欠陥を有するアナターゼ型二酸化チタンである場合、大気中に放置しても、例えば、上記面積比($O 1s / Ti 2p$)が1週間以上実質的に一定していることを意味する。二酸化チタンを水素ガスにより還元すると、酸素欠陥が生じることは知られているが、水素ガス還元により得られる酸素欠陥は極めて不安定で、空気中では、短時間に消失する。一方、本発明の触媒が有する酸素欠陥は極めて安定であり、実験結果によれば、大気中に放置しても少なくとも半年は安定である。また、本発明の触媒を光触媒反応に使用しても、上記酸素欠陥が短期間に消失することではなく、触媒として安定的に使用することができる。

二酸化チタンのバンドギャップは、アナターゼ型が3.2 eV、ルチル型が3.0 eVであり、いずれも紫外線によってのみ活性化されるが、本発明の触媒は、二酸化チタンの持つ紫外線下における光活性に加えて可視光のみによっても光活性化される。本発明の触媒の可視光による光活性化の程度は、酸素欠陥量等により変化するが、アナターゼ型二酸化チタンの場合、例えば、400 nm以上の光をカットしたブラックライト光照射下における活性を100とした場合、420 nm以下の光をカットしたハロゲンランプ光照射下における活

性は、少なくとも5はあり、通常20以上である。さらに、本発明の触媒の可視光照射下での活性は、アナターゼ型二酸化チタンが本来有する酸化活性または還元活性である。

また、本発明の触媒の可視光照射下での活性とは、少なくとも400～600nmの可視光照射下でNO_x酸化活性を有することを意味する。従来の酸化チタンは、上記バンドギャップを有するため、400nm付近の可視光線に対しては、ある程度の活性を有する。しかし、500nmを超える600nm付近までの波長域の可視光線に対して光触媒活性を示す触媒はこれまでに知られていない。

例えば、水素プラズマ処理方法または希ガス類元素プラズマ処理方法で得られる本発明の触媒は、波長360nmの光を照射した時に得られるNO_x酸化活性（NO除去活性）を100とすると、波長460nmの光を照射した時に得られるNO_x酸化活性（NO除去活性）は、少なくとも30であり、好ましくは50以上であり、最も好ましくは60以上である。また、波長560nmの光を照射した時に得られるNO_x酸化活性（NO除去活性）は、少なくとも5であり、好ましくは10以上であり、最も好ましくは15以上である。

光触媒の活性が高いと言われている石原産業（株）製のアナターゼ型酸化チタンにおいては、波長360nmの光を照射した時に得られるNO_x酸化活性（NO除去活性）を100とすると、波長460nmの光を照射した時に得られるNO_x酸化活性（NO除去活性）はほぼ0であり、波長560nmの光については全く活性を示さない。

尚、上記NO_x酸化活性（NO除去活性）の測定には、光源として300W

キセノンランプを用い、日本分光製照射装置により半値幅 20 nm の単色光を用いた。例えば、波長 360 nm、460 nm 及び 560 nm の光は、いずれも半値幅 20 nm の単色光である。

このような、600 nm 付近までの波長域の可視光線に対して光触媒活性を示す触媒は、例えば、安定な酸素欠陥を有する酸化チタンであって、真空中、77 K、暗黒下で測定された ESR において、 g 値が 2.003 ~ 4 であるシグナルが観測され、かつこの g 値が 2.003 ~ 4 であるシグナルは真空中、77 K において少なくとも 420 nm ~ 600 nm 範囲の波長の光を照射下で測定した場合、上記暗黒下で測定された場合よりシグナルの強度が大きいものであることが出来る。上記条件下における ESR において測定される、 g 値が 2.003 ~ 4 であるシグナルは、酸化チタンの酸素欠陥に帰属されるシグナルであることは、これまでも知られている。しかるに、上記シグナルが、420 nm ~ 600 nm 範囲の波長の光を照射下で測定した場合、上記暗黒下で測定された場合より強度が大きくなる場合に、可視光活性の優れた光触媒となることはこれまでに知られていない。

真空中、77 K、暗黒下で測定された g 値が 2.003 ~ 4 である ESR シグナルの強度 I_0 と真空中、77 K において少なくとも 420 nm ~ 600 nm 範囲の波長の光を照射下で測定した g 値が 2.003 ~ 4 である ESR シグナルの強度 I_L との比率 (I_L/I_0) は、1 を超えることが好ましく、より好ましくは、比率 (I_L/I_0) は 1.3 以上であり、さらに好ましくは 1.5 以上である。

さらに、上記に加えて、真空中、77 K、暗黒下で測定された ESR において、 g 値が 1.96 を示す Ti^{3+} に帰属されるシグナルが実質的に観測されない

物であることが、可視光活性に優れた光触媒であるという観点からは好ましい。

酸化物半導体が二酸化チタン以外の酸化物半導体である場合も同様であり、紫外線下における光活性に加えて可視光のみによっても光活性化され、可視光による光活性化の程度は、酸素欠陥量等により変化する。本発明の触媒の可視光照射下での活性は、酸化物半導体が本来有する酸化活性または還元活性である。

さらに本発明の触媒の可視光照射下での活性は、無機物又は有機物の分解活性であるか、殺菌活性である。

さらに、本発明の触媒の形状には、制限はなく、例えば、粒子状、薄膜状または板状であることができる。但し、これらに限定されない。また、粒子状酸化物半導体（触媒）は、活性を高める目的で、微細化したものであっても、また、ハンドリングを容易にする目的で造粒したものであってもよい。また、薄膜状または板状の酸化物半導体（触媒）の表面は、活性を高める目的で粗面化したものであってもよい。また、上記二酸化チタンは、本発明の可視光活性を妨げない程度の他の成分を添加したものであってもよい。

本発明の触媒は、例えば、酸化物半導体を水素プラズマ処理または希ガス類元素プラズマ処理する方法であって、処理系内への大気の侵入が実質的にない状態で上記処理を行うことを特徴とする方法より得ることができる。

上記酸化物半導体は、例えば、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン－酸化ジルコニウム複合酸化物または酸化珪素－酸化チタン複合酸化物であることができる。

また、原料として使用するアナターゼ型二酸化チタンは、湿式法、例えば、

硫酸法で製造した二酸化チタン及び乾式法で製造した二酸化チタンであることができる。

水素プラズマ処理は、電磁波、例えば、マイクロ波やラジオ波を照射した減圧状態においた酸化物半導体に、水素ガスを導入することで水素プラズマを発生させ、このプラズマに酸化物半導体を所定時間暴露することで行うことができる。また、希ガス類元素プラズマ処理は、電磁波、例えば、マイクロ波やラジオ波を照射した減圧状態においた酸化物半導体に、希ガス類元素ガスを導入することで希ガス類元素プラズマを発生させ、このプラズマに酸化物半導体を所定時間暴露することで行うことができる。希ガス類元素としては、例えば、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドンを挙げることができるが、入手が容易であるという観点からはヘリウム、ネオン、アルゴン等であることが好ましい。

上記減圧状態は、例えば10トール以下であることができ、2トール以下であることもできる。電磁波の出力は、処理する酸化物半導体の量やプラズマの発生状態を考慮して適宜決定できる。水素ガスあるいは希ガス類元素ガスの導入量は、減圧状態やプラズマの発生状態を考慮して適宜決定できる。また、酸化物半導体の水素プラズマまたは希ガス類元素プラズマへの暴露時間は、酸化物半導体に導入される酸素欠陥量を考慮して適宜決定する。

本発明の製造方法は、プラズマ処理系内への大気の侵入が実質的にない状態で行うことを特徴とし、プラズマ処理系内への大気の侵入が実質的にない状態とは、密閉された系の真空度が1トール変化するのに少なくとも10分を要する状態を意味する。大気の侵入が少ない程、酸化物半導体への酸素欠陥の導入

は容易になる。

また、上記水素プラズマは、所望により、水素以外のガスを含むこともでき、そのようなガスとしては、例えば、希ガス類元素を挙げることができる。本発明の製造方法では、水素プラズマまたは希ガス類元素プラズマを用いれば、酸化物半導体へ酸素欠陥を導入することができ、例えば、水素プラズマに対する希ガス類元素の共存は酸素欠陥の導入に必須ではない。また、希ガス類元素プラズマについても同様であり、希ガス類元素プラズマに、所望により、希ガス類元素以外のガスを含むこともでき、そのようなガスとしては、例えば、水素を挙げることができる。但し、希ガス類元素プラズマに対する水素の共存は酸素欠陥の導入に必須ではない。

本発明の触媒は、酸化物半導体の表面の少なくとも一部に、希ガス類元素イオンをイオン注入する方法によっても製造することができる。イオン注入法は、半導体産業で使用されている方法及び装置を用いて行うことができる。尚、イオン注入の条件は、注入すべき希ガス類元素イオンの量及び酸化物半導体の種類等により適宜決定できる。尚、希ガス類元素としては、例えば、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドンを挙げることができるが、入手が容易であるという観点からはヘリウム、ネオン、アルゴン等であることが好ましい。

また、本発明の触媒の製造は、粉体のみならず、適当なバインダーを用いて基板に固定した酸化チタン等を対象とすることもできる。

さらに、本発明の触媒は、酸化物半導体を真空下、加熱する方法によっても製造することができる。例えば、二酸化チタンを高真空下で、加熱処理するこ

と、または高真空下で、加熱水素還元することにより、酸素欠陥が形成され、可視光吸収を起こすことは知られている。しかるに、これら酸素欠陥を有する二酸化チタンが可視光照射下で活性を有する触媒であることは知られていない。

上記製法は、例えば、アナターゼ型二酸化チタンを1 トール以下の真空下、400℃以上に加熱する方法であることができる。処理時間は、真空度及び温度により適宜決定できるが、0.1 トールの真空下、400℃での処理では30分～1時間であることができる。

前述のようにアナターゼ型二酸化チタンを水素プラズマや希ガス類元素プラズマ処理したものあるいはイオン注入したものは、安定した酸素欠陥を有し、可視光照射下で活性を有する触媒となるが、ルチル型二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、チタン酸ストロンチウム等も、実施例に示すように、水素プラズマや希ガス類元素プラズマ処理あるいはイオン注入することで、可視光照射下で活性を有する触媒となる。但し、可視光照射下での活性の強弱及び活性の波長依存性は、酸化物半導体の種類や処理の方法等により異なる。酸化ジルコニウムは、半導体ではあるがバンドギャップが大きく、実用レベルの光触媒として機能はないと考えられていた。ところが、本発明の製造方法により水素プラズマや希ガス類元素プラズマ処理あるいはイオン注入すると、UV a 及び可視光照射下で活性を有する触媒となることが判明した。

水素プラズマや希ガス類元素プラズマ処理あるいはイオン注入した酸化ジルコニウムは、ESCAによる表面分析の結果、微量の炭化ジルコニウムと酸素欠陥の生成が認められた。ルチル型二酸化チタンは、紫外光照射下では光触媒としての機能はあるが、アナターゼ型に活性が比べて劣るために光触媒として使用

された実績はない。しかし、本発明の製造方法により水素プラズマや希ガス類元素プラズマあるいはイオン注入処理すると、可視光照射下でも活性を有する触媒となることが判明した。酸化ハフニウムやチタン酸ストロンチウムも、従来は可視光照射下での活性は知られていないが、本発明の安定な酸素欠陥を有する触媒では、可視光照射下での活性が確認された。

本発明は、上記本発明の触媒、または本発明の製造方法により製造された触媒を基材表面に設けたことを特徴とする物品に関する。基材としては、例えば、建築物の外壁面、屋根外面屋上面、窓ガラス外面若しくは窓ガラス内面、部屋の壁面、床面若しくは天井面、ブラインド、カーテン、道路の防護壁、トンネルの内壁、照明灯の外面若しくは反射面、車両の内装面、ミラー面、窓ガラス外面若しくは窓ガラス内面であることができる。

基材への触媒の付設は、例えば、本発明の触媒、または本発明の製造方法により製造された触媒の粒子を含む塗料をコーティングあるいはスプレーすることにより行うことができる。また、二酸化チタン等の酸化物半導体層を表面に有する基材を上記本発明の製造方法により水素プラズマ処理することで、酸化物半導体層表面を本発明の触媒とすることで、本発明の物品を得ることもできる。

さらに本発明の物質の光分解方法は、上記本発明の触媒、本発明の製造方法により製造された触媒または本発明の物品に、可視光を含む光照射下で、被分解物を含有する媒体を接触させて、前記被分解物を分解させることを特徴とする。

被分解物は、無機化合物、有機化合物、微生物菌体及び腫瘍細胞からなる群

から選ばれる少なくとも1種の物質であることができる。また、媒体は、例えば、水や空気であることができる。より具体的には、悪臭や有害物質（例えば、窒素酸化物やホルマリン）等を含有する空気、有機物（例えば、原油や石油製品を含む汚水や海水）等である。さらに、可視光を含む光は、太陽光線または人工光線であることができる。人工光線源は、可視光を含む光を供給できるものであればよく、例えば、蛍光灯、白熱灯、ハロゲンランプからの光線であることができる。

さらに本発明の光分解装置は、上記本発明の触媒または本発明の製造方法により製造された触媒を基材表面に設けた光触媒ユニットと、前記光触媒に可視光を含む光を照射するための光源とからなる。光触媒ユニットは、例えば、空気清浄機用のフィルターであることができる。また、可視光を含む光を照射するための光源は、例えば、蛍光灯、白熱灯またはハロゲンランプであることができる。

本発明の方法または装置を用いることで、少なくとも可視光線を含む光を照射した本発明の光触媒または光触媒ユニット（物品）に被分解物を含む空気を接触させることで、空気が悪臭の原因物質を含む空気である場合、触媒との接触により空気中に含まれる悪臭の原因物質を分解し、悪臭を低減または除去することができる。また、空気が細菌を含む空気である場合、触媒との接触により空気中に含まれる細菌の少なくとも一部を死滅させることができる。空気が悪臭及び細菌を含む場合には、上記作用が並行して得られることは勿論である。

本発明の方法または装置を用いることで、少なくとも可視光線を含む光を照射した本発明の光触媒または光触媒ユニット（物品）に被分解物を含む水を接

触させることで、水が有機物を含有する場合、触媒との接触により、水中の有機物を分解することができる。水が細菌を含有する場合、触媒との接触により、水中の細菌を死滅させることができる。水が有機物及び細菌を含む場合には、上記作用が並行して得られることは勿論である。

さらに本発明の太陽電池用電極及び水の光分解用電極は、アナターゼ型二酸化チタン等の酸化物半導体であって安定した酸素欠陥を有する材料からなるものであり、材料の内容や製造方法は上記のとおりである。また、本発明の太陽電池用電極及び水の光分解用電極は、本発明の製造方法により処理された酸化物半導体の触媒からなるものである。太陽電池用電極として用いる場合、本電極の特性を考慮しつつ、公知のシステムを用いて、太陽電池を構築することができる。また、水の光分解用電極として使用する場合は、公知の方法、装置を用いて水の光分解を行うことができる。

実施例

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

実施例 1

アナターゼ型二酸化チタン粉末（60メッシュ以下）10gを200mlの石英製反応管に収容した。この石英製反応管をプラズマ発生装置に接続し、系内を真空ポンプで排気した後、400Wの電磁波（2.45GHz）を反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末に照射し、テスラーコイルによってプラズマを発生させた。そして、 H_2 ガス（流量を30ml/分）を系内の圧力が約1トールとなるように導入した。反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末を攪

拌しながら30分間処理した。

なお、プラズマ処理系は、ガスを導入せず、かつポンプでの排気も断絶した状態で真空度が1トール上昇するのに40分を要した。

得られたアナターゼ型二酸化チタン粉末をX線光電子分光法(XPS)により、チタンの2p電子に帰属されるピーク(458.8 eV (Ti 2p 3/2) 及び464.6 eV (Ti 2p 1/2) の面積とチタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピーク(531.7 eV (O 1s) の面積とを求めた。得られた面積比(O 1s / Ti 2p) は、1.91であった。尚、プラズマ処理しないアナターゼ型二酸化チタン粉末の面積比(O 1s / Ti 2p) は、2.00であった。

また、この試料を1週間大気中に放置した後に上記と同様に測定した面積比(O 1s / Ti 2p) も、1.91であった。さらに、この試料の1カ月後の面積比(O 1s / Ti 2p) にも変化はなかった。

また、上記プラズマ処理前の試料及び処理後の試料をX線回折試験に付した結果、プラズマ処理の前及び後で、アナターゼ型二酸化チタンに変化は見られなかった。

実施例2

アナターゼ型二酸化チタン粉末(60メッシュ以下) 10gを200mlの石英製反応管に収容した。この石英製反応管をプラズマ発生装置に接続し、系内を真空ポンプで排気した後、400Wの電磁波(2.45GHz)を反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末に照射し、テスラーコイルによってプラズ

マを発生させた。そして、アルゴンガス（流量を10ml/分）を系内の圧力が約1トールとなるように導入した。反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末を攪拌しながら120分間処理した。

なお、プラズマ処理系は、ガスを導入せず、かつポンプでの排気も断絶した状態で真空度が1トール上昇するのに40分を要した。

得られたアナターゼ型二酸化チタン粉末をX線光電子分光法により、チタンの2p電子に帰属されるピーク（459.5eV（Ti2p3/2）及び465.4eV（Ti2p1/2）の面積とチタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピーク（530.0eV（O1s）の面積とを求めた。得られた面積比（O1s/Ti2p）は、1.89であった。尚、プラズマ処理しないアナターゼ型二酸化チタン粉末の面積比（O1s/Ti2p）は、2.00であった。

また、この試料を1週間大気中に放置した後に上記と同様に測定した面積比（O1s/Ti2p）も、1.89であった。さらに、この試料の1カ月後の面積比（O1s/Ti2p）にも変化はなかった。

また、上記プラズマ処理前の試料及び処理後の試料をX線回折試験に付した結果、プラズマ処理の前及び後で、アナターゼ型二酸化チタンに変化は見られなかった。

実施例3

酸化物半導体であるアナターゼ型二酸化チタンの表面に希ガス類元素イオンを注入する方法による本発明の触媒の製造方法について説明する。

機器：中電流イオン注入装置 日本真空技術（株）製 ULVAC IKX-7000

方法：アルゴンガスを導入、電子ビームを照射、イオン化した後質量分析にかけアルゴンイオンを分離、取り出す。その後 加速器（直流電圧100 kV）により加速しターゲットにアルゴンイオンを注入した。

ターゲット：ST-01 0.2 gを直径6 cmのガラス板（0.2 mm程度の厚みで、ガラス上にサブミクロンオーダーの炭素膜がコーティングされている。イオン注入法に必要な導電性確保のため）に塗布したもの。

注入されたアルゴンイオン数 5×10^{16} 個/平方センチメートル
得られたアナターゼ型二酸化チタン試料をX線光電子分光法により、チタンの2p電子に帰属されるピーク（458.6 eV（Ti 2p 3/2）及び464.3 eV（Ti 2p 1/2）の面積とチタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピーク（529.7 eV（O 1s）の面積とを求めた。得られた面積比（O 1s / Ti 2p）は、1.76であった。尚、プラズマ処理しないアナターゼ型二酸化チタン粉末の面積比（O 1s / Ti 2p）は、2.00であった。

また、この試料を1週間大気中に放置した後に上記と同様に測定した面積比（O 1s / Ti 2p）も、1.76であった。さらに、この試料の1カ月後の面積比（O 1s / Ti 2p）にも変化はなかった。

試験例1（アセトアルデヒドの可視光による分解試験）

実施例1～2で作製した試料0.2 gをガラスプレート（6×6 cm）に塗布したもの、あるいは実施例3で作成した試料（プレート状）をガラス製ベル

ジャー型反応装置（1.9リットル）内に設置した。光源にはハロゲンランプ（東芝ライテックJDR110V 75WN/S-EK）を用い、かつ420nm以下の紫外線をカットするガラスフィルターを用いた（中心光度：10万ルクス）。

系内を十分に排気した後、アセトアルデヒドを反応器内に注入して、所定濃度（1000ppm）の反応ガスとした。アセトアルデヒドが吸着平衡に達した後、所定時間光照射を行った。反応ガスは、ガスクロマトグラフィー（FID）で分析した。

光照射後のアセトアルデヒド濃度減少量を以下の表に示す。比較のため、プラズマ処理しない試料についても同様の試験を行い結果を比較例1として表1に示す。

表1

	ハロゲンランプ (420nm以下カット)	光照射時間(分)
実施例1	400ppm	120分
実施例2	330ppm	90分
実施例3	520ppm	60分
比較例1	0ppm	120分

上記表1に示す結果から、本発明のアナターゼ型二酸化チタンであって安定した酸素欠陥を有する光触媒は、可視光によってアセトアルデヒドに対する高い光分解特性を有することが分かる。また、比較例1の材料は、アセトアルデヒドに対する高い吸着能を有するが、可視光による光分解特性は有さなかった。

実施例4

アナターゼ型二酸化チタン粉末（石原産業（株）製、ST-01）5 gを内径5 cm、長さ100 cmの石英製反応管に収容した。この石英製反応管にRFプラズマ発生装置を装着し、反応管系内を真空ポンプで0.1 トールまで排気した後、500 Wの電磁波（13.56 MHz）を反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末に照射し、プラズマを発生させた。そして、H₂ガス（流量を500 ml/分）を系内の圧力が約1 トールとなるように導入した。反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末を攪拌しながら30分間処理した。尚、ニクロム線による抵抗加熱により石英管壁を400℃に加熱し、その温度を反応期間中維持した。

得られたアナターゼ型二酸化チタン粉末をX線光電子分光法（XPS）により、チタンの2p電子に帰属されるピーク（458.8 eV（Ti 2p 3/2）及び464.6 eV（Ti 2p 1/2）の面積とチタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピーク（531.7 eV（O 1s）の面積とを求めた。得られた面積比（O 1s / Ti 2p）は、1.94であった。尚、プラズマ処理しないアナターゼ型二酸化チタン粉末の面積比（O 1s / Ti 2p）は、2.00であった。

また、この試料を1週間大気中に放置した後に上記と同様に測定した面積比（O 1s / Ti 2p）も、1.94であった。さらに、この試料の1カ月後の面積比（O 1s / Ti 2p）にも変化はなかった。

また、上記プラズマ処理前の試料及び処理後の試料をX線回折試験に付した結果、プラズマ処理の前及び後で、アナターゼ型二酸化チタンに変化は見られなかった。プラズマ処理前の試料（a）及び処理後の試料（b）のX線回折パ

ターンを図1に示す。

また、上記プラズマ処理前の試料及び処理後の試料のESRスペクトルを測定した。測定は、真空中（0.1 Torr）、77 Kで行った。測定条件は以下の通りである。

〔基本的パラメーター〕

測定温度 77 K

照射周波数 9.2～9.4 MHz

フィールド 330 mT ± 25 mT

走査時間 4分

Mod. 0.1 mT

ゲイン 5×10

パワー 0.1 mW

タイムコンスタント 0.03秒

光源 高圧水銀ランプ 500 W

フィルター L-42

〔試料作成〕

真空脱気 1時間以上

〔g値の計算〕

Mn²⁺マーカー（ $g_{mn} = 1.981$ ）を基準として

$$g = g_{mn} \times H_{mn} / (H_{mn} + \Delta H)$$

H_{mn} : Mn²⁺マーカーの磁場、 ΔH : H_{mn} からの磁場の変化量

プラズマ処理前の試料のE S Rスペクトルを図2に示す。図中(a)が暗黒下でのE S Rスペクトル、(b)が420 nm以下の光(500 Wの高圧水銀ランプを使用)をカットするフィルター(L-42)を介して光照射した状態で測定したE S Rスペクトルである。

プラズマ処理後の試料のE S Rスペクトルを図3に示す。図中(a)が暗黒下でのE S Rスペクトル、(b)が420 nm以下の光(500 Wの高圧水銀ランプを使用)をカットするフィルター(L-42)を介して光照射した状態で測定したE S Rスペクトル、(c)がフィルター(L-42)を介さずに光照射した状態で測定したE S Rスペクトルである。

図2と図3に示すE S Rスペクトルは同じ条件で測定したものである。両者を比較すると、本発明の触媒は、出発原料には見られない、 $g = 2.003 \sim 4$ に特異的なシグナルを有し、しかもこのシグナルは、420 nm以下の光をカットした光照射下で、増幅される。本発明の触媒(プラズマ処理したアナターゼ型二酸化チタン)は、420 nm以上の可視光で強度が強くなる g 値 $2.003 \sim 4$ にシグナルが観測された。さらに、このかつこのピークは、試料を1週間大気中に放置した後、再度測定した際にも維持されていた。また、実施例4の触媒は、 g 値が1.96にシグナルを示す Ti^{3+} に帰属されるシグナルは観測されなかった。

試験例2 (NO_x酸化活性測定)

実施例4で作製した試料0.2 gをガラスプレート(6×6 cm)に塗布したものをバイレックスガラス製反応容器(内径160 mm、厚さ25 mm)内

に設置した。光源には300Wキセノンランプを用い、日本分光製照射装置により半値幅20nmの単色光として、光を照射した。

上記反応容器に湿度0%RHの模擬汚染空気(NO:1.0ppm)を1.5リットル/分の流速で連続的に供給し、反応出口におけるNOの濃度変化をモニターした。NOの濃度は、オゾンを用いた化学発光法により測定した。24時間のモニター値の累積値からNOxの除去率を求めた。その結果を表2に示す。表2には、比較のため、原料として使用した試料(ST-01)の結果も示す。

表2

波長 (nm)	360	460	560
	NO除去率 (%)		
実施例4	28.7	17.1	4.7
原料 (ST-01)	28.1	0.2	0

上記表2に示す結果から、本発明のアナターゼ型二酸化チタンであって安定した酸素欠陥を有する光触媒（実施例4のサンプル）は、少なくとも560nmまでの可視光によって窒素酸化物を酸化除去する効果を有することが分かる。さらに表2には示していないが、本発明のアナターゼ型二酸化チタンであって安定した酸素欠陥を有する光触媒（実施例4のサンプル）は、少なくとも600nmまでの可視光によって窒素酸化物を酸化除去する効果を有していた。

試験例3 （安息香酸減少測定試験）

実施例4で作製した試料0.02gと0.1mmol/l安息香酸25mlをパイレックス製反応セル（40ml）に入れ、マグネチックスターラーにより攪拌した。光源は、電圧調整器により波長500nmで70mWとなるように

調製したハロゲンランプを用いた。ハロゲンランプと反応セルの距離は、10 cmとなるように配置した。また、そのあいだには、シャープカットフィルターを用い、紫外線をカットした。反応は、設置後24時間放置し、吸着平衡させた後、光を48時間照射し反応させた。

反応前と反応後の比較は、可視紫外光吸収スペクトルにより、228nmにおける吸光度により安息香酸の濃度を測定した。なお、反応及び測定時には、光が入り込まないようにした。

その結果、48時間後における安息香酸の分解率は20.46%であった。尚、原料として用いた酸化チタンには、上記条件下での安息香酸の分解は観測されなかった。

実施例 5

アナターゼ型二酸化チタン粉末（石原産業（株）製ST-01）10gを400mlの石英製反応管に収容した。この石英製反応管をプラズマ発生装置に接続し、系内を真空ポンプで排気した後、200Wの電磁波（2.45GHz）を反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末に照射し、テスラーコイルによってプラズマを発生させた。そして、H₂ガス（流量を30ml/分）を系内の圧力が約1トールとなるように導入した。反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末を攪拌しながら10分間処理した。

なお、プラズマ処理系は、ガスを導入せず、かつポンプでの排気も断絶した状態で真空度が1トール上昇するのに40分を要した。

得られたアナターゼ型二酸化チタン粉末をX線光電子分光法（XPS）によ

り、チタンの2p電子に帰属されるピーク(458.8 eV (Ti 2p 3/2) 及び464.6 eV (Ti 2p 1/2) の面積とチタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピーク(531.7 eV (O 1s) の面積とを求めた。得られた面積比(O 1s / Ti 2p) は、1.92であった。尚、プラズマ処理しないアナターゼ型二酸化チタン粉末の面積比(O 1s / Ti 2p) は、2.00であった。

また、この試料を1週間大気中に放置した後に上記と同様に測定した面積比(O 1s / Ti 2p) も、1.92であった。さらに、この試料の1カ月後の面積比(O 1s / Ti 2p) にも変化はなかった。

また、上記プラズマ処理前の試料及び処理後の試料をX線回折試験に付した結果、プラズマ処理の前及び後で、アナターゼ型二酸化チタンに変化は見られなかった。

また、上記プラズマ処理前の試料及び処理後の試料のESRスペクトルを測定した。測定は、実施例4と同様である。その結果、実施例5の触媒(プラズマ処理したアナターゼ型二酸化チタン)は、実施例4と同様にg値2.003~4にシグナルが観測された。さらに、このピークは、試料を1週間大気中に放置した後、再度測定した際にも維持されていた。また、実施例5の触媒は、g値が1.96にシグナルを示すTi³⁺に帰属されるシグナルは観測されなかった。

実施例6

アナターゼ型二酸化チタン粉末(石原産業(株)製ST-01)4gを20

0 m l の石英製反応管に収容した。この石英製反応管に電熱線加熱器を装着し、系内を真空ポンプで 0. 1 トール以下になるまで排気した後、加熱器で反応管ごと 4 0 0℃に昇温した。加熱後 4 0 0℃を 1 時間した。

なお、処理中は、真空ポンプで排気を続け、0. 1 トール以下を維持した。1 時間後に褐色の粉体を得た。

得られたアナターゼ型二酸化チタン粉末を X 線光電子分光法により、チタンの 2 p 電子に帰属されるピーク (4 5 9. 5 e V (T i 2 p 3 / 2) 及び 4 6 5. 4 e V (T i 2 p 1 / 2) の面積とチタンと結合している酸素の 1 s 電子に帰属されるピーク (5 3 0. 0 e V (O 1 s) の面積とを求めた。得られた面積比 (O 1 s / T i 2 p) は、1. 9 2 であった。尚、プラズマ処理しないアナターゼ型二酸化チタン粉末の面積比 (O 1 s / T i 2 p) は、2. 0 0 であった。

また、この試料を 1 週間大気中に放置した後に上記と同様に測定した面積比 (O 1 s / T i 2 p) も、1. 9 2 であった。さらに、この試料の 1 カ月後の面積比 (O 1 s / T i 2 p) にも変化はなかった。

また、上記プラズマ処理前の試料及び処理後の試料を X 線回折試験に付した結果、プラズマ処理の前及び後で、アナターゼ型二酸化チタンに変化は見られなかった。

試験例 4 (N O x 酸化活性測定)

試験例 2 と同様の条件で実施例 6 で作製した試料の N O x 酸化活性を測定した。結果を表 3 に示す。実施例 4 で得られたサンプルに比べてやや活性は低い

(特に短波長領域での) が、600 nm付近まで活性が見られた。

表 3

波長 (nm)	360	460	560
	NO除去率 (%)		
実施例 6	18.3	16.2	4.7
原料 (ST-01)	28.1	0.2	0

試験例 5 (安息香酸減少測定試験)

実施例 6 で作製した試料を用い、試験例 3 と同様の条件で安息香酸の光分解試験を行った。その結果、48 時間後における安息香酸の分解率は 15.42 % であった。尚、原料として用いた酸化チタンには、上記条件下での安息香酸の分解は観測されなかった。

実施例 7

アナターゼ型二酸化チタン粉末 (石原産業 (株) 製、ST-01) 5 g を内径 5 cm、長さ 100 cm の石英製反応管に収容した。この石英製反応管に RF プラズマ発生装置を装着し、反応管系内を真空ポンプで 0.05 トールまで排気した後、500 W の電磁波 (13.56 MHz) を反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末に照射し、プラズマを発生させた。そして、H₂ ガス (流量を 500 ml / 分) を系内の圧力が約 1 トールとなるように導入した。反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末を攪拌しながら 30 分間処理した。尚、ニクロム線による抵抗加熱により石英管壁を 400℃ に加熱し、その温度を反応期間中維持した。

得られたアナターゼ型二酸化チタン粉末をX線光電子分光法（XPS）により、チタンの2p電子に帰属されるピーク（458.8 eV（Ti 2p_{3/2}）及び464.6 eV（Ti 2p_{1/2}）の面積とチタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピーク（531.7 eV（O 1s）の面積とを求めた。得られた面積比（O 1s / Ti 2p）は、1.51であった。尚、プラズマ処理しないアナターゼ型二酸化チタン粉末の面積比（O 1s / Ti 2p）は、2.00であった。

また、この試料を1週間大気中に放置した後に上記と同様に測定した面積比（O 1s / Ti 2p）も、1.51であった。さらに、この試料の1カ月後の面積比（O 1s / Ti 2p）にも変化はなかった。

実施例8

ジルコニアのプラズマ処理

キシダ化学製 ZrO₂ 2 gを280 ml の石英製反応管に収容した。この石英製反応管をプラズマ発生装置に接続し、系内を真空ポンプで排気した後、400 Wに電磁波（2.45 GHz）を反応管内のジルコニア粉末に照射し、テスラーコイルによってプラズマを発生させた。そして、H₂ガス（流量を30 ml /分）を系内の圧力が約1 トールとなるように導入した。反応管内のジルコニア粉末を攪拌しながら30分間処理した。

得られた酸化ジルコニウム試料をX線光電子分光法により、ジルコニウムの3d電子に帰属されるピーク（182～183 eV（Zr 3d_{5/2}）及び184～185 eV（Zr 3d_{3/2}）の面積とジルコニウムと結合している酸

素の 1 s 電子に帰属されるピーク (530 eV (O 1 s)) の面積とを求めた。得られた面積比 (O 1 s / Z r 3 d) は、1.98であった。尚、プラズマ処理しない酸化ジルコニウム粉末の面積比 (O 1 s / Z r 3 d) は、2.01であった。

また、この試料を1週間大気中に放置した後に上記と同様に測定した面積比 (O 1 s / Z r 3 d) も、1.98であった。さらに、この試料の1カ月後の面積比 (O 1 s / Z r 3 d) にも変化はなかった。

試験例 6

実施例 8 で調製した試料 (0.2 g) をガラス製ベルジャー型反応装置 (1.9 リットル) 内に設置した。光源にはハロゲンランプ (東芝ライテック JDR 100 V 75 W N / S - E K) を用い、かつ 390 nm 以下の紫外線をカットするガラスフィルターを用いた (中心光度: 10 万ルクス)。

系内を十分に排気した後、アセトアルデヒドを反応容器内に注入して、所定濃度 (500 ppm) の反応ガスとした。アセトアルデヒドが吸着平衡に達した後、光照射を開始した。反応ガスは、ガスクロマトグラフィー (FID) で分析した。光照射開始 120 分後のアセトアルデヒドを表 4 に示す。また、比較例としてプラズマ処理しないジルコニア原料についても、光照射開始 120 分後のアセトアルデヒドを測定し、結果を表 4 に示す。

試験例 7

実施例 8 で調製した試料 (0.2 g) をガラス製ベルジャー型反応装置 (1.

9リットル)内に設置した。光源にはブラックランプ(岩崎電気株式会社 H 110BL)を用いた(UV強度: 1.8 mW/cm^2)。このランプはUV a領域の紫外線の照射を行うものである。

系内を十分に排気した後、アセトアルデヒドを反応容器内に注入して、所定濃度(500 ppm)の反応ガスとした。アセトアルデヒドが吸着平衡に達した後、光照射を開始した。反応ガスは、ガスクロマトグラフィー(FID)で分析した。光照射開始120分後のアセトアルデヒド濃度を表4に示す。また、比較例としてプラズマ処理しないジルコニア原料についても、光照射開始120分後のアセトアルデヒドを測定し、結果を表4に示す。

表4

	ハロゲンランプ (390 nm以下カット)	ブラックライト
実施例8	268 ppm	250 ppm
比較例2 (ジルコニア原料)	499 ppm	489 ppm

上記表4に示す結果から、本発明の製造方法により水素プラズマ処理したジルコニアは、UV a及び可視光によってアセトアルデヒドに対する高い光分解特性を有し、可視光型の光触媒として機能することが分かる。また、比較例2の原料として使用したジルコニアは、可視光及び紫外光いずれによっても、アセトアルデヒドに対する光分解特性は有さなかった。

実施例9

ルチル型TiO₂のプラズマ処理

ティカ製ルチル型 TiO_2 (MT-500B) 2 gを280 mlの石英製反応管に収容した。この石英製反応管をプラズマ発生装置に接続し、系内を真空ポンプで排気した後、400 Wの電磁波(2.45 GHz)を反応管内のルチル型酸化チタン粉末に照射し、テスラーコイルによってプラズマを発生させた。そして、 H_2 ガス(流量を30 ml/分)を系内の圧力が約1 トールとなるように導入した。反応管内のルチル型酸化チタン粉末を攪拌しながら30分間処理した。その結果、青味の強い薄灰色の粉体を得た。上記プラズマ処理前の試料及び処理後の試料をX線回折試験に付した結果、プラズマ処理の前及び後で、ルチル型二酸化チタンに変化は見られなかった。

得られたルチル型二酸化チタン試料をX線光電子分光法により、チタンの2p電子に帰属されるピーク(458.6 eV ($\text{Ti } 2p_{3/2}$)及び464.2 eV ($\text{Ti } 2p_{1/2}$)の面積とチタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピーク(529.8 eV ($\text{O } 1s$))の面積とを求めた。得られた面積比($\text{O } 1s / \text{Ti } 2p$)は、1.74であった。尚、プラズマ処理しないルチル型二酸化チタン粉末の面積比($\text{O } 1s / \text{Ti } 2p$)は、2.01であった。また、この試料を1週間大気中に放置した後に上記と同様に測定した面積比($\text{O } 1s / \text{Ti } 2p$)も、1.74であった。さらに、この試料の1カ月後の面積比($\text{O } 1s / \text{Ti } 2p$)にも変化はなかった。

上記方法により調製した試料(0.2 g)をガラス製ベルジャー型反応装置(1.9リットル)内に設置した。光源にはハロゲンランプ(東芝ライテック JDR 110V 75WN/S-EK)を用い、かつ390 nm以下の紫外線をカットするガラスフィルターを用いた(中心光度:10万ルクス)。

系内を十分に排気した後、アセトアルデヒドを反応容器内に注入して、所定濃度（500 ppm）の反応ガスとした。アセトアルデヒドが吸着平衡に達した後、光照射を開始した。反応ガスは、ガスクロマトグラフィー（FID）で分析した。光照射開始120分後のアセトアルデヒド濃度を表5に示す。また、比較例としてプラズマ処理しないルチル型TiO₂についても、光照射開始50分後のアセトアルデヒドを測定し、結果を表5に示す。

表5

	ハロゲンランプ (390nm以下カット)
実施例9	264
比較例3 (ルチル型酸化チタン原料)	302

上記表5に示す結果から、本発明の製造方法により水素プラズマ処理したルチル型酸化チタンは、可視光によってアセトアルデヒドに対する高い光分解特性を有し、可視光型の光触媒として機能することが分かる。また、比較例3の原料として使用したルチル型酸化チタンは、可視光によるアセトアルデヒドの光分解特性は示したが、実施例3の試料に比べて弱かった。

実施例10

酸化ハフニウムのプラズマ処理

酸化ハフニウム（HfO₂、Fluka製、純度99.8%）2gを容量200mlの石英製反応管に収容した。この石英製反応管をプラズマ発生装置に接続し、系内を真空ポンプで排気した後、400Wの電磁波（2.45GHz）を

反応管内の酸化ハフニウム粉末に照射し、テスラーコイルによってプラズマを発生させた。そして、 H_2 ガス（流量をマスフローメーターにより30 ml/分に調整）を系内の圧力が約1 トールとなるように導入した。石英反応管を回転させながら、管内の酸化ハフニウム粉末を攪拌しながら1時間処理した。その結果、表面が灰色になった粉体を得た。

得られた酸化ハフニウム試料をX線光電子分光法により、ハフニウムの4f 電子に帰属されるピーク（16～17 eV（Hf 4f））の面積とハフニウムと結合している酸素の1s 電子に帰属されるピーク（530 eV（O 1s））の面積とを求めた。得られた面積比（O 1s/Hf 4f）は、2.15であった。尚、プラズマ処理しない酸化ハフニウム粉末の面積比（O 1s/Hf 4f）は、2.20であった。

また、この試料を1週間大気中に放置した後に上記と同様に測定した面積比（O 1s/Hf 4f）も、2.15であった。さらに、この試料の1カ月後の面積比（O 1s/Hf 4f）にも変化はなかった。

上記方法により調製した試料0.4 gをメタノールに分散し、ガラス板（6 cm×6 cm）に塗布した。このガラス板をガラス製ベルジャー型反応装置（1.9リットル）内に設置した。光源にはハロゲンランプ（東芝ライテック JDR 110 V 75 W N/S-EK）を用い、かつ420 nm以下の紫外線をカットするガラスフィルターを用いた。

系内を十分に排気した後、アセトアルデヒドを反応容器内に注入して、所定濃度（500 ppm）の反応ガスとした。アセトアルデヒドが吸着平衡に達した後、光照射を開始した。反応ガスは、ガスクロマトグラフィー（FID）で

分析した。光照射開始90分後のアセトアルデヒド濃度は420 ppmであった。尚、未処理の酸化ハフニウム粉末0.4 gを同様にして塗布したサンプルについても試験を行ったが、光照射前後でアセトアルデヒド濃度に変化はなかった。この結果から、本発明の製造方法により水素プラズマ処理した酸化ハフニウムは、可視光によってアセトアルデヒドに対する光分解特性を有し、可視光型の光触媒として機能することが分かる。

実施例 11

チタン酸ストロンチウムのプラズマ処理

チタン酸ストロンチウム (SrTiO_2 、Aldrich Chemical Company 製、5 ミクロン以下の粒子径、純度99%) 2 gを容量200 ml の石英製反応管に収容した。この石英製反応管をプラズマ発生装置に接続し、系内を真空ポンプで排気した後、400 Wの電磁波 (2.45 GHz) を反応管内のチタン酸ストロンチウム粉末に照射し、テスラーコイルによってプラズマを発生させた。そして、 H_2 ガス (流量をマスフローメーターにより30 ml /分に調整) を系内の圧力が約1 トールとなるように導入した。石英反応管を回転させながら、管内のチタン酸ストロンチウム粉末を攪拌しながら1時間処理した。その結果、表面が灰色になった粉体を得た。

以上により調製した試料0.2 gをメタノールに分散し、ガラス板 (6 cm × 6 cm) に塗布した。このガラス板をガラス製ベルジャー型反応装置 (1.9 リットル) 内に設置した。光源にはハロゲンランプ (東芝ライテック JDR110 V 75 W N / S - E K) を用い、かつ420 nm以下の紫外線をカットする

ガラスフィルターを用いた)。

系内を十分に排気した後、アセトアルデヒドを反応容器内に注入して、所定濃度 (500 ppm) の反応ガスとした。アセトアルデヒドが吸着平衡に達した後、光照射を開始した。反応ガスは、ガスクロマトグラフィー (FID) で分析した。光照射開始60分後のアセトアルデヒド濃度は450 ppmであった。尚、未処理のチタン酸ストロンチウム粉末0.4 gを同様にして塗布したサンプルについても試験を行ったが、光照射前後でアセトアルデヒド濃度に変化はなかった。この結果から、本発明の製造方法により水素プラズマ処理したチタン酸ストロンチウムは、可視光によってアセトアルデヒドに対する光分解特性を有し、可視光型の光触媒として機能することが分かる。

実施例 12

湿式太陽電池

実施例1で作成した本発明の触媒 (粉末) をポリエチレングリコールとアセトンと混合し、透明電極 (ITO) に塗布した。塗布後、約300℃で1時間焼き付け処理をした。得られた電極を、市販のルテニウム錯体 (8 Ru L2 (NC S) 2、L = 4, 4'-ジカルボキシー-2, 2'-ビスピリジン) を含有するメタノール溶液に浸漬した。得られた電極に、0.1 Mヨウ化カリウム水溶液を1滴滴下した。この上に、対極として透明電極 (ITO) を積層し、周囲を樹脂で固定し、湿式太陽電池を得た。この電池に、420 nm以下の紫外線をカットするガラスフィルターを介してハロゲンランプ (東芝ライテック JDR 110 V 75 W N/S-E K) の光を照射した。その結果、光電流が観測され

た。

実施例 4 で作成した本発明の触媒（粉末）についても上記と同様にして湿式太陽電池を作成した。この電池に、420 nm以下の紫外線をカットするガラスフィルターを介してハロゲンランプ（東芝ライテック JDR110V 75WN/S-EK）の光を照射した。その結果、光電流が観測された。

実施例 13

湿式太陽電池

対極として、透明電極（ITO）の代わりにポリアニリン薄膜電極を用いた以外は、実施例 12 と同様にして、湿式太陽電池を実施例 1 及び 4 の試料のそれぞれについて得た。これらの電池に、420 nm以下の紫外線をカットするガラスフィルターを介してハロゲンランプ（東芝ライテック JDR110V 75WN/S-EK）の光を照射した。その結果、光電流が観測された。

実施例 14

可視光による水の分解試験

実施例 1 で作製した光触媒 0.3 g、水（pH 7、30 ml）及びマグネチックスターラーを反応容器内に設置し、真空脱気ライン（500 ml）に接続した。光源にはキセノンランプ（500 W）を用い、420 nm以下の紫外線をカットするガラスフィルターを用いた。

系内を十分に排気した後、光照射を開始した。5 時間毎に発生した水素ガスを採取し、ガスクロマトグラフィー（TCD）で分析を行った。水素ガスの生

成速度は $0.02 \mu\text{mol/h}$ であった。

実施例 15

可視光による二酸化炭素の還元試験

実施例 1 で作製した光触媒 0.3 g をメタノールに分散しガラス板 ($6 \text{ cm} \times 6 \text{ cm}$) に塗布した後、 300°C で 1 時間加熱し粉体脱離しにくい試料を作製した。1 リットルの反応容器内に光触媒を塗布したガラス板を設置した後、真空脱気ライン (500 ml) に接続した。系を脱気した後、水蒸気相を通した二酸化炭素ガス (500 ppm) を反応容器内に注入した。光源にはキセノンランプ (500 W) を用い、 420 nm 以下の紫外線をカットするガラスフィルターを用いた。発生したガスの分析にはガスクロマトグラフィー (TCD) を使用した。

反応容器に可視及び赤外光を照射し、各照射時間毎に反応容器内の混合気体の分析を行ったところ、メタノールが $2 \mu\text{mol/h}$ の速度で生成していることが観測された。

本発明によれば、可視光活性を有する光触媒を提供することができ、この触媒を用いることで、アセトアルデヒド、 NO_x 、安息香酸等の物質を光分解することができる。

さらに本発明の材料は、可視光活性を利用した種々の分野での応用が可能である。

請求の範囲

- (1) 安定した酸素欠陥を有する酸化物半導体であることを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒。
- (2) 酸化物半導体が二酸化チタンである請求項 1 に記載の触媒。
- (3) 二酸化チタンがアナターゼ型またはルチル型である請求項 2 に記載の触媒。
- (4) 二酸化チタンの一次粒子径が 10 nm 以下である請求項 2 又は 3 に記載の触媒。
- (5) 二酸化チタンが X 線回折 (XRD) により得られる回折パターン中にアナターゼ型二酸化チタン以外のパターンを実質的に有さない請求項 2 に記載の触媒。
- (6) 少なくとも 400～600 nm の可視光照射下で NO_x 酸化活性を有する請求項 2～5 のいずれか 1 項に記載の触媒。
- (7) X 線光電子分光法により得られるチタンの 2p 電子に帰属されるピークの面積に対する、チタンと結合している酸素の 1s 電子に帰属されるピークの面積の比 (O 1s / Ti 2p) が 1.99 以下である請求項 2～6 のいずれか 1 項に記載の触媒。
- (8) 面積比 (O 1s / Ti 2p) が 1.5～1.95 の範囲である請求項 7 に記載の触媒。
- (9) 面積比 (O 1s / Ti 2p) が 1 週間以上実質的に一定している請求項 2～8 のいずれか 1 項に記載の触媒。
- (10) 真空中、77 K、暗黒下で測定された ESR において、g 値が 2.0

0.3～4であるシグナルが観測され、かつこのg値が2.003～4であるシグナルは真空中、77 Kにおいて少なくとも420 nm～600 nm範囲の波長の光を照射下で測定した場合、上記暗黒下で測定された場合よりシグナルの強度が大きい、請求項2～9のいずれか1項に記載の触媒。

(11) 真空中、77 K、暗黒下で測定されたESRにおいて、g値が1.96を示す Ti^{3+} に帰属されるシグナルが実質的に観測されない、請求項2～10のいずれか1項に記載の触媒。

(12) 酸化物半導体が酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン－酸化ジルコニウム複合酸化物または酸化珪素－酸化チタン複合酸化物である請求項1に記載の触媒。

(13) 酸化物半導体を水素プラズマ処理する方法であって、処理系内への大気の侵入が実質的にない状態で上記処理を行うことを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒の製造方法。

(14) 酸化物半導体を希ガス類元素プラズマ処理する方法であって、処理系内への大気の侵入が実質的にない状態で上記処理を行うことを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒の製造方法。

(15) 処理系内への大気の侵入が実質的にない状態が、密閉された系の真空度が1 トール変化するのに少なくとも10分を要する状態である請求項13または14に記載の製造方法。

(16) 酸化物半導体の表面の少なくとも一部に、希ガス類元素イオンをイオン注入することを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒の製造方法。

(17) 酸化物半導体を真空中、加熱することを特徴とする可視光照射下で

活性を有する触媒の製造方法。

(18) 酸化物半導体が二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン－酸化ジルコニウム複合酸化物または酸化珪素－酸化チタン複合酸化物である請求項13～17のいずれか1項に記載の製造方法。

(19) 酸化物半導体がアナターゼ型二酸化チタンである請求項13～17のいずれか1項に記載の製造方法。

(20) アナターゼ型二酸化チタンを1トール以下の真空下、400℃以上に加熱することを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒の製造方法。

(21) 請求項13～20のいずれか1項に記載の方法で製造された可視光照射下で活性を有する触媒。

(22) 酸化物半導体が二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン－酸化ジルコニウム複合酸化物または酸化珪素－酸化チタン複合酸化物である請求項21に記載の触媒。

(23) 可視光照射下での活性が、酸化活性または還元活性である請求項1～12及び21～22のいずれか1項に記載の触媒。

(24) 可視光照射下での活性が、無機物又は有機物の分解活性であるか、殺菌活性である請求項1～12及び21～23のいずれか1項に記載の触媒。

(25) 粒子状、薄膜状または板状である請求項1～12及び21～23のいずれか1項に記載の触媒。

(26) 請求項1～12及び21～25のいずれか1項に記載の触媒を基材表面に設けたことを特徴とする物品。

(27) 基材が建築物の外壁面、屋根外面屋上面、窓ガラス外面若しくは窓ガラス内面、部屋の壁面、床面若しくは天井面、ブラインド、カーテン、道路の防護壁、トンネルの内壁、照明灯の外面若しくは反射面、車両の内装面、ミラー面、窓ガラス外面若しくは窓ガラス内面である請求項26に記載の物品。

(28) 請求項1～12及び21～25のいずれか1項に記載の触媒または請求項26または27に記載の物品に、可視光を含む光照射下で、被分解物を含有する媒体を接触させて、前記被分解物を分解させる、物質の光分解方法。

(29) 被分解物が、無機化合物、有機化合物、微生物菌体及び腫瘍細胞からなる群から選ばれる少なくとも1種の物質である請求項28に記載の方法。

(30) 媒体が水又は空気である請求項28または29に記載の方法。

(31) 可視光を含む光が太陽光線または人工光線である請求項28～30のいずれか1項に記載の方法。

(32) 人工光線が蛍光灯、白熱灯及び／又はハロゲンランプからの光線である請求項28～31のいずれか1項に記載の方法。

(33) 請求項1～12及び21～25のいずれか1項に記載の触媒を基材表面に設けた光触媒ユニットと、前記光触媒に可視光を含む光を照射するための光源とからなる、光分解装置。

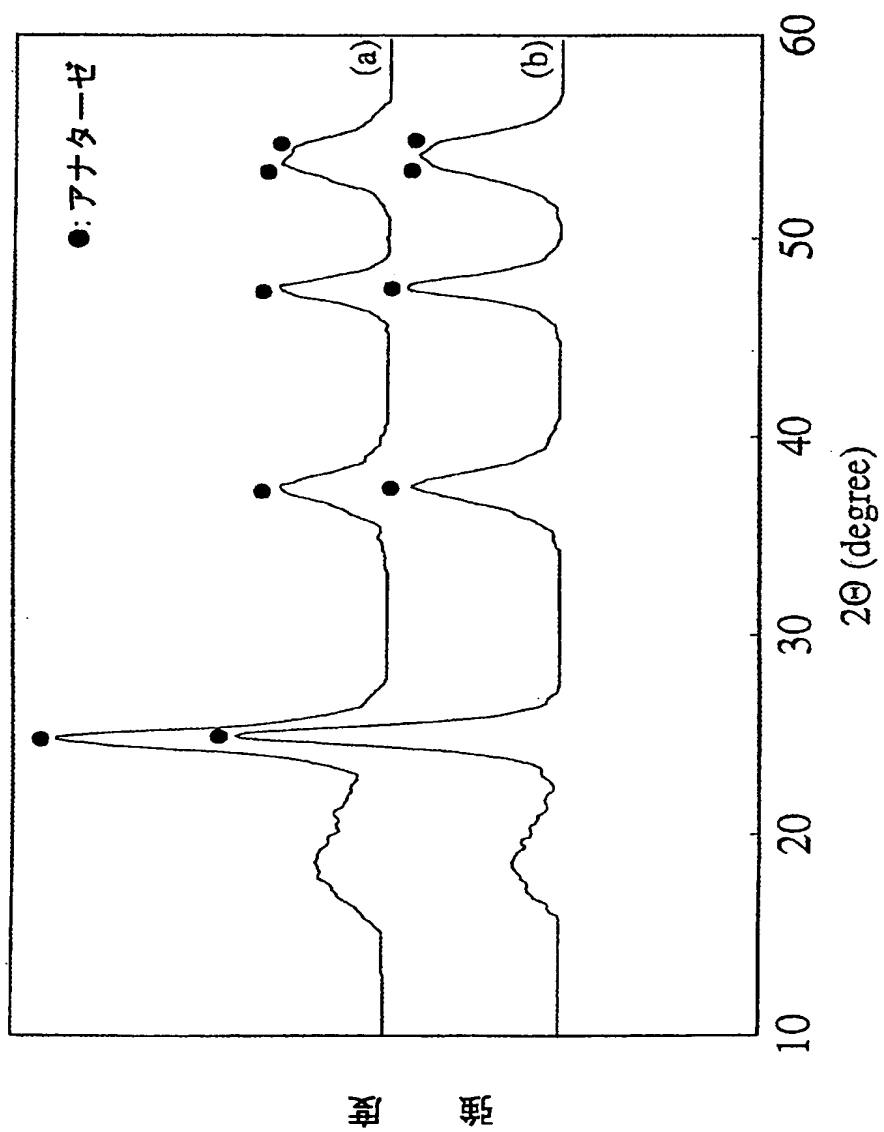
(34) 可視光を含む光を照射するための光源が、蛍光灯、白熱灯及び／又はハロゲンランプである請求項33に記載の装置。

(35) 請求項1～12及び21～25のいずれか1項に記載の触媒からなる材料を用いる太陽電池用電極。

(36) 請求項1～12及び21～25のいずれか1項に記載の触媒からな

る材料を用いる水の光分解用電極。

図 1



- (a) 出発原料 TiO_2 (ST-01)
(b) 出発原料をラジオ波プラズマ処理したもの

図 2

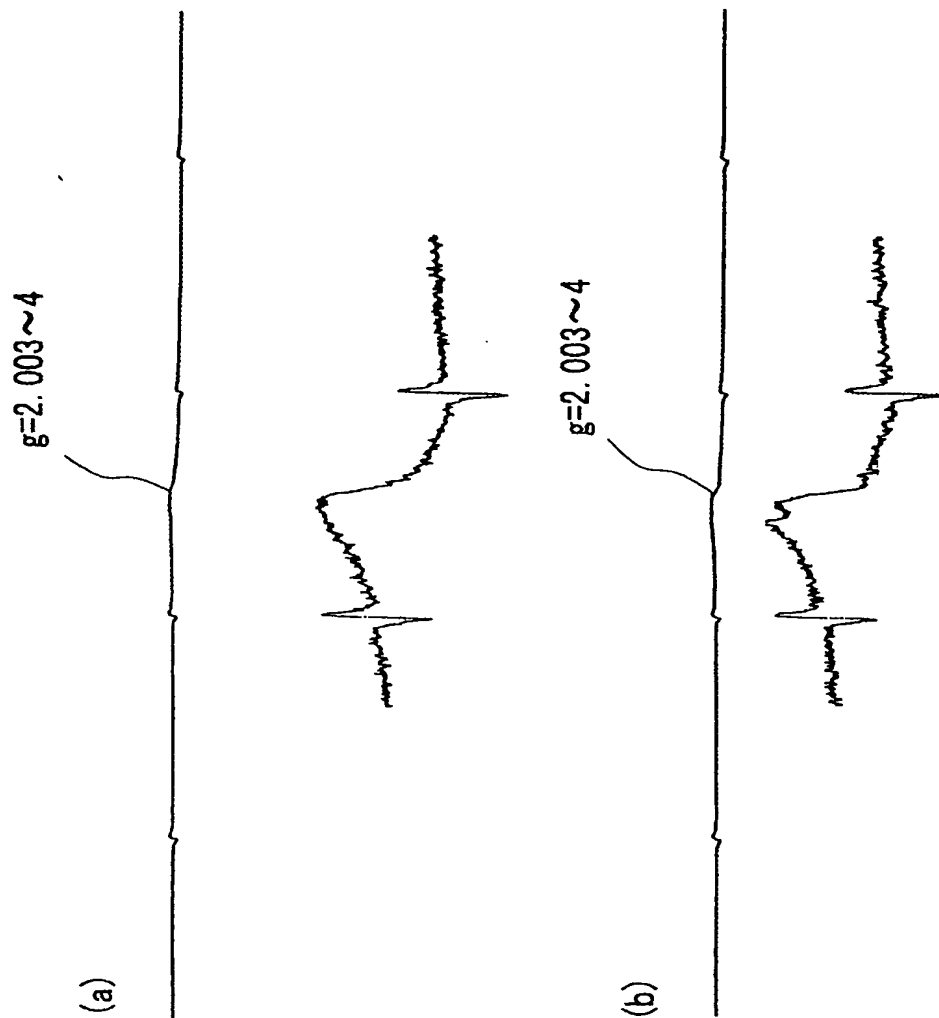
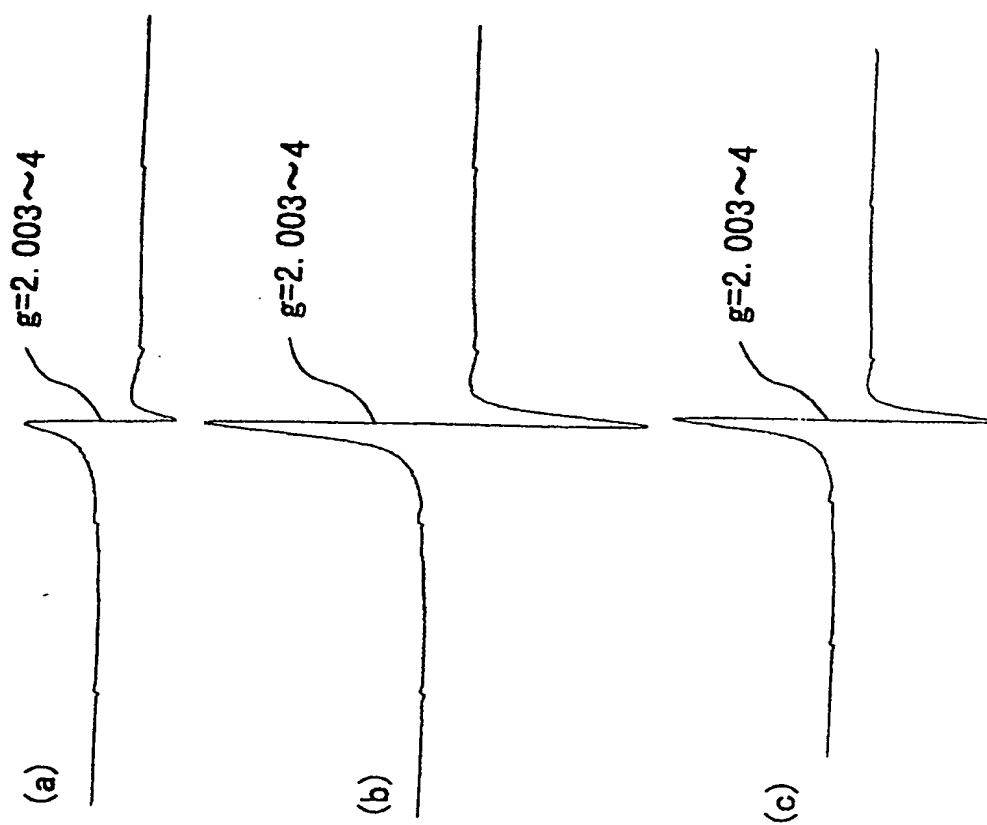


図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04396

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁶ B01J 35/02, 21/06, B01D 53/86, C01G 23/047, C02F 1/72, C25B 1/04, H01L 31/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁶ B01J 21/00-38/74, B01D 53/86, C01G 23/047

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-1999	Jitsuyo Shinan Keisai Koho	1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 10-146530, A (Nippon Ita Glass Techno. Res. K.K.),	1-3, 23-34
Y	02 June, 1998 (02.06.98), Full text	35, 36
A	& EP, 870530, A1 & WO, 98/05413, A1	4-22
P, X	JP, 11-12115, A (Agency of Industrial Science	1-5, 17-34
P, Y	& Technology), 19 January, 1999 (19.01.99), Full text (Family: none)	35, 36
P, X	JP, 11-47609, A (Sharp Corporation),	1- 3, 14, 21-34
P, Y	23 February, 1999 (23.02.99), Full text (Family: none)	35, 36
Y	JP, 4-342964, A (Nippon Telegrph and Telephone Corporation), 30 November, 1992 (30.11.92), Full text (Family: none)	35, 36
Y	JP, 9-234344, A (Agency of Industrial Science & Technology), 09 September, 1997 (09.09.97), Full text (Family: none)	35

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 November, 1999 (09.11.99)Date of mailing of the international search report
24 November, 1999 (24.11.99)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04396

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 9-85099, A (NIKON CORPORATION), 31 March, 1997 (31.03.97), Full text (Family: none)	36
A	JP, 10-130112, A (Agency of Industrial Science & Technology), 19 May, 1998 (19.05.98), Full text (Family: none)	1-36
P,A	JP, 11-290697, A (Matsushita Seiko K.K.), 26 October, 1999 (26.10.99), Full text (Family: none)	1- 36

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/04396

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁶ B01J 35/02, 21/06, B01D 53/86, C01G 23/047,
C02F 1/72, C25B 1/04, H01L 31/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁶ B01J 21/00-38/74, B01D 53/86, C01G 23/047

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-1999年
日本国登録実用新案公報	1994-1999年
日本国実用新案掲載公報	1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP, 10-146530, A (日本板硝子テクノロジー株式会社) 2. 6月. 1998 (02. 06. 98), 全文参照 & EP, 870530, A1 & WO, 98/05413, A1	1-3, 23-34 35, 36 4-22
P, X P, Y	JP, 11-12115, A (工業技術院長) 19. 1月. 1999 (19. 01. 99), 全文参照 (ファミリーなし)	1-5, 17-34 35, 36
P, X P, Y	JP, 11-47609, A (シャープ株式会社) 23. 2月. 1999 (23. 02. 99), 全文参照 (ファミリーなし)	1-3, 14, 21-34 35, 36

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 09. 11. 99

国際調査報告の発送日 24.11.99

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
関 美 祝

4G 9045

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 4-342964, A(日本電信電話株式会社) 30. 11月. 1992(30. 11. 92), 全文参照(ファミリーなし)	35, 36
Y	JP, 9-234344, A(工業技術院長) 9. 9月. 1997(09. 09. 97), 全文参照(ファミリーなし)	35
Y	JP, 9-85099, A(株式会社ニコン) 31. 3月. 1997(31. 03. 97), 全文参照(ファミリーなし)	36
A	JP, 10-130112, A(工業技術院長) 19. 5月. 1998(19. 05. 98), 全文参照(ファミリーなし)	1-36
P, A	JP, 11-290697, A(松下精工株式会社) 26. 10月. 1999(26. 10. 99), 全文参照(ファミリーなし)	1-36

PATOLIS オンラインサービス終了

2004/09/02 16:27:13

セッション料金には消費税は含まれていません。

ユーザID UKS1498 セッション時間 2004/09/02 16:22:10 - 2004/09/02 16:27:14

ユーザコード 1 セッション料金 1,180 円

<<合計>>

検索料金	210 円	オンライン出力料金	970 円
オフライン出力料金	0 円	オフライン発送手数料	0 円
公報出力料金	0 円	公報発送手数料	0 円
電子データ出力料金	0 円	メール/ダウンロード手数料	0 円
登録保存料金(削除分)	0 円	翻訳料金	0 円
キャンセル料金	0 円	キャンセル手数料	0 円

[●ホームページ](#)